

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re U.S. Patent Application of )

MIGITAKA et al. )

Application Number: To Be Assigned )

Filed: Concurrently Herewith )

For: PHOTOMASK AND MANUFACTURING METHOD )  
OF AN ELECTRONIC DEVICE THEREWITH )

Honorable Assistant Commissioner  
for Patents  
Washington, D.C. 20231

**REQUEST FOR PRIORITY  
UNDER 35 U.S.C. § 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Sir:

In the matter of the above-captioned application for a United States patent, notice is hereby given that the Applicant claims the priority date of December 25, 2000, the filing date of Japanese patent application 2000-391795.

The certified copy of Japanese patent application 2000-391795 is being submitted herewith. Acknowledgment of receipt of the certified copy is respectfully requested in due course.

Respectfully submitted,



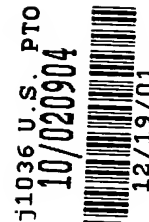
Stanley P. Fisher

Registration Number 24,344

**REED SMITH HAZEL & THOMAS LLP**  
3110 Fairview Park Drive  
Suite 1400  
Falls Church, Virginia 22042  
(703) 641-4200

**JUAN CARLOS A. MARQUEZ**  
Registration No. 34,072

**December 19, 2001**



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

31 00-2290 US

TR

J1036 U.S. PTO  
10/020904



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-391795

出 願 人

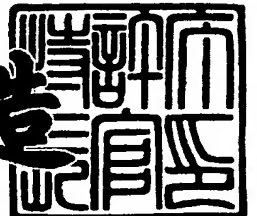
Applicant(s):

株式会社日立製作所

2001年10月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3092517

【書類名】 特許願

【整理番号】 H00022901A

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/027

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 280 番地 株式会社日立製作所中央研究所内

【氏名】 右高 園子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 280 番地 株式会社日立製作所中央研究所内

【氏名】 新井 唯

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市上水本町五丁目 20 番 1 号 株式会社日立製作所半導体グループ内

【氏名】 荒木 努

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市上水本町五丁目 20 番 1 号 株式会社日立製作所半導体グループ内

【氏名】 百瀬 聡

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市上水本町五丁目 20 番 1 号 株式会社日立製作所半導体グループ内

【氏名】 山口 修

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【代理人】

【識別番号】 100075096

【弁理士】

【氏名又は名称】 作田 康夫

【電話番号】 03-3212-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013088

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フォトマスク及びそれを用いた電子デバイスの製造方法

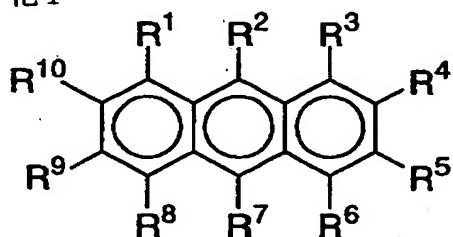
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

石英ガラス基板上に所望のパターンが形成された感光性樹脂塗膜からなる遮光体を有し、当該遮光体部のKrFエキシマレーザ光に対する透過率が1%以下であるKrFエキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクを作製するための当該感光性樹脂組成物であって、下記一般式（化1）～（化8）で表される光吸収化合物のうち少なくとも1種類を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化1】

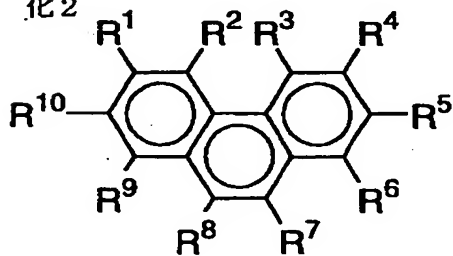
化1



\_\_\_\_\_ (1)

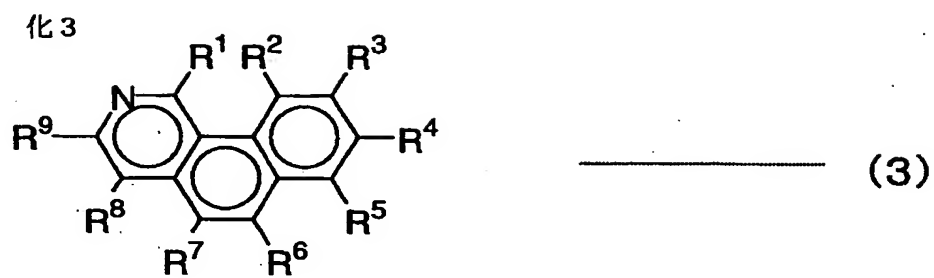
【化2】

化2

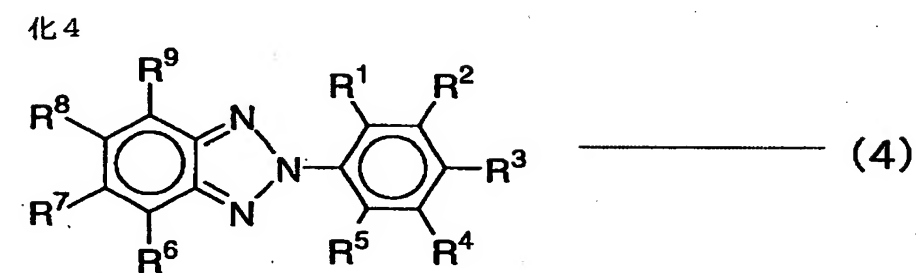


\_\_\_\_\_ (2)

【化 3】



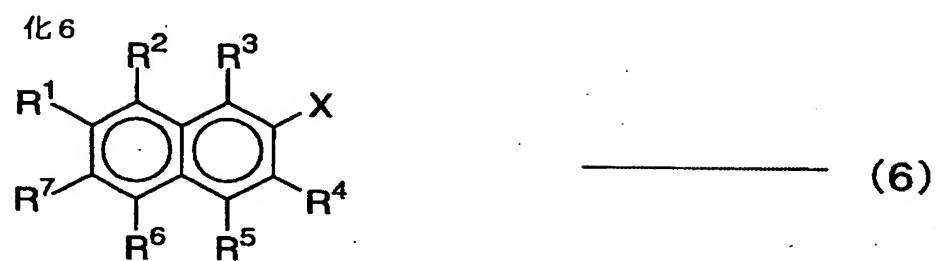
【化 4】



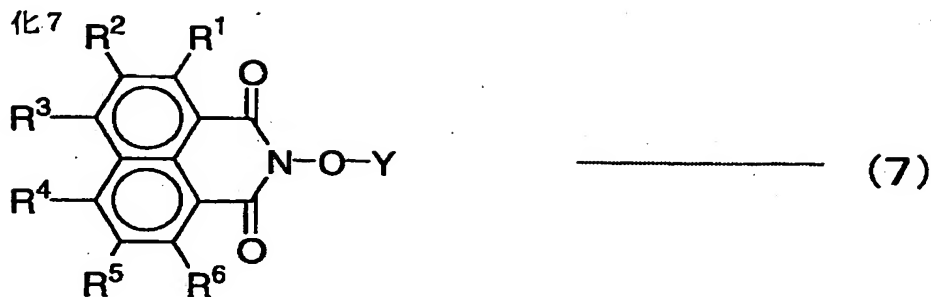
【化 5】



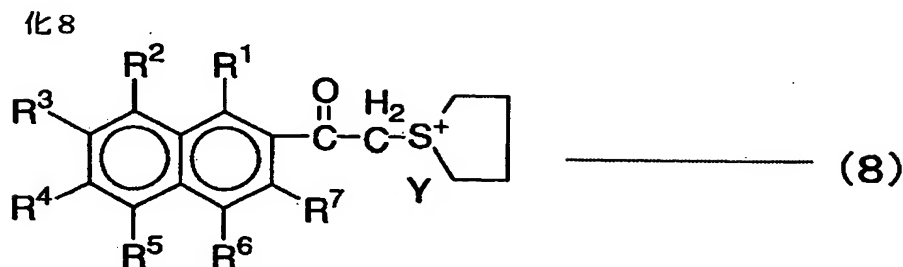
【化 6】



【化7】



【化8】



(ここでR1～R10は水素、炭素数1～4の置換または無置換アルキル基、ハロゲン、水酸基、メチロール基、炭素数1～4の置換または無置換アルコキシ基、ヒドロキシル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシエチル基、シクロプロピル基、アセタール基、アセチル基の中から選ばれる原子または原子団を表わす。R1～R10は同一であってもよく、異なってもよい。また、Xはハロゲン化アセチル基、Yはカンファースルホネート、トリフルオロスルホネート、メタンスルホネート等の中から選ばれる原子または原子団を表す。)

【請求項2】

請求項1記載の感光性樹脂組成物であって、上記遮光体部のKrFエキシマレーザ光に対する透過率が0.5%以下であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

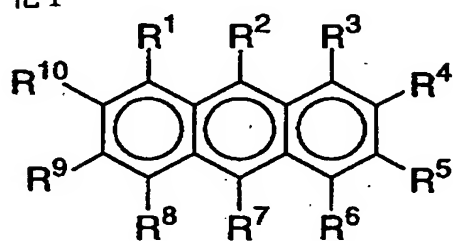
【請求項3】

石英ガラス基板上に所望のパターンが形成された感光性樹脂塗膜からなる減光体を有し、当該減光体部のKrFエキシマレーザ光に対する透過率が2%から16%の範囲で、KrFエキシマレーザリソグラフィ用ハーフトーンフォトマスクを

作製するための当該感光性樹脂組成物であって、下記一般式（化1）～（化8）で表される光吸収化合物のうち少なくとも1種類を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化1】

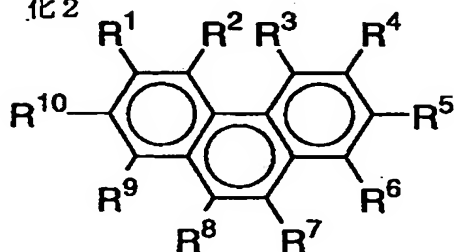
化1



\_\_\_\_\_ (1)

【化2】

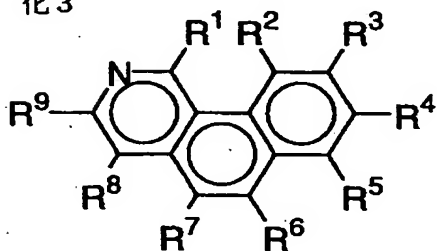
化2



\_\_\_\_\_ (2)

【化3】

化3

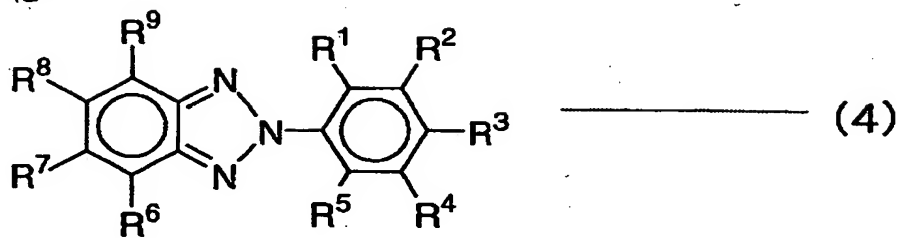


\_\_\_\_\_ (3)



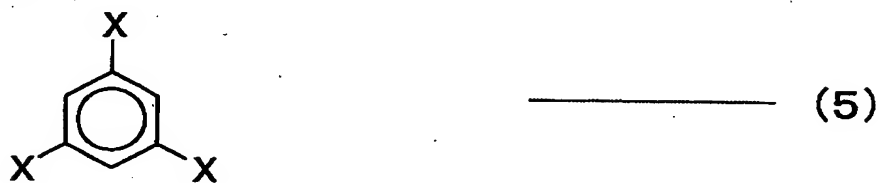
【化 4】

化 4



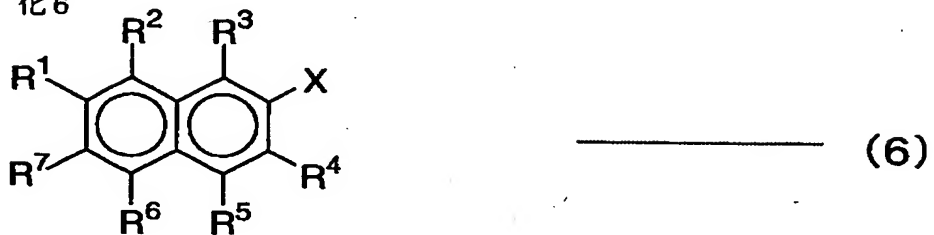
【化 5】

化 5



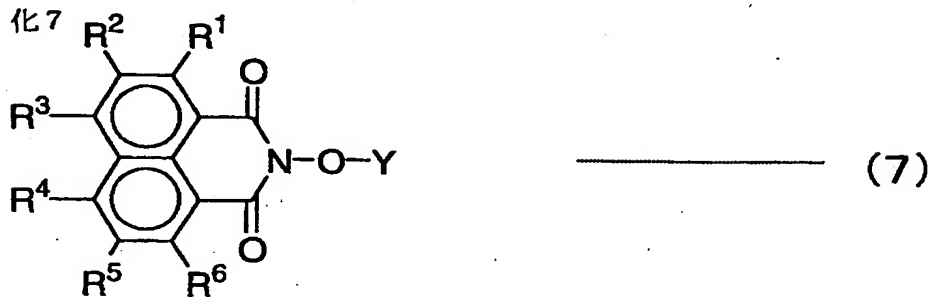
【化 6】

化 6

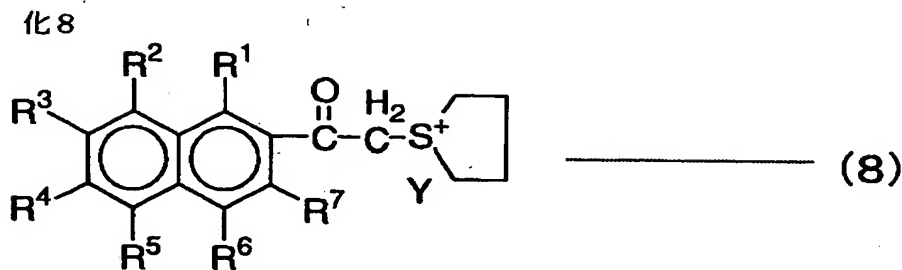


【化 7】

化 7



## 【化 8】



(ここでR<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>は水素、炭素数1～4の置換または無置換アルキル基、ハロゲン、水酸基、メチロール基、炭素数1～4の置換または無置換アルコキシ基、ヒドロキシル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシエチル基、シクロプロピル基、アセタール基、アセチル基の中から選ばれる原子または原子団を表わす。R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>は同一であってもよく、異なってもよい。また、Xはハロゲン化アセチル基、Yはカンファースルホネート、トリフルオロスルホネート、メタンスルホネート等の中から選ばれる原子または原子団を表す。)

## 【請求項 4】

請求項 3 記載の感光性樹脂組成物であって、上記減光体部の Kr F エキシマレーザ光に対する透過率が 4 % 以上 9 % 以下であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

## 【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 いずれか 1 に記載の感光性樹脂組成物であって、石英ガラス基板上に当該感光性樹脂塗膜を形成する工程、電子線あるいは該塗膜に対する透過率が 40 % 以上となる波長の活性化学線により所望パターンを露光する工程、および現像工程によって、ネガ型のパターンを形成することを特徴とする感光性樹脂組成物。

## 【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 いずれか 1 に記載の感光性樹脂組成物であって、当該光吸収化合物が、アントラセン誘導体またはフェナンスレン誘導体から成ることを特徴とする感光性樹脂組成物。

## 【請求項 7】

請求項 6 記載の感光性樹脂組成物であって、当該光吸収化合物が、その分子構造中に少なくともひとつのカルビノール基を有するアントラセン誘導体またはフェナンスレン誘導体から成ることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

石英ガラス基板上に所望のパターンが形成された感光性樹脂塗膜からなる遮光体を有する Kr F エキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクであって、当該遮光体部の Kr F エキシマレーザ光に対する透過率が 1 % 以下であることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 9】

請求項 8 記載のフォトマスクであって、前記遮光体部の Kr F エキシマレーザ光に対する透過率が 0. 5 % 以下であることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 1 0】

石英ガラス基板上に所望のパターンが形成された感光性樹脂塗膜からなる減光体を有する Kr F エキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクであって、当該減光体部の Kr F エキシマレーザ光に対する透過率が 2 % から 1 6 % の範囲であることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 記載のフォトマスクであって、前記減光体部の Kr F エキシマレーザ光に対する透過率が 4 % から 9 % の範囲であることを特徴とするフォトマスク。

【請求項 1 2】

請求項 8 記載のフォトマスクであって、かつ当該石英ガラス基板上に所定パターン状の Kr F エキシマレーザ光の位相をほぼ 180 度変える構造を持った位相シフタと呼ばれる構造を有することを特徴とするフォトマスク。

【請求項 1 3】

Kr F エキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクの製造方法であって、少なくとも、石英ガラス基板上に感光性樹脂塗膜を形成する工程、該塗膜に対する透過率が 4 0 % 以上となる波長の活性化学線あるいは電子線により所望パターンを露光する工程、および現像工程によって、該石英ガラス基板上に Kr F エキシマレ

ーザ光に対する透過率が1%以下である遮光体を形成することを特徴とするKrFエキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクの製造方法。

【請求項14】

請求項13記載のフォトマスクの製造方法であって、前記遮光体部のKrFエキシマレーザ光に対する透過率が0.5%以下であることを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項15】

KrFエキシマレーザリソグラフィ用ハーフトーンフォトマスクの製造方法であって、少なくとも、石英ガラス基板上に感光性樹脂塗膜を形成する工程、該塗膜に対する透過率が40%以上となる波長の活性化化学線あるいは電子線により所望パターンを露光する工程、および現像工程によって、該石英ガラス基板上にKrFエキシマレーザ光に対する透過率が2%から16%の範囲である減光体を形成することを特徴とするKrFエキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクの製造方法。

【請求項16】

請求項15記載のフォトマスクの製造方法であって、前記減光体部のKrFエキシマレーザ光に対する透過率が4%から9%の範囲であるであることを特徴とするフォトマスクの製造方法。

【請求項17】

請求項13あるいは14記載のKrFエキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクの製造方法であって、かつ当該石英ガラス基板上に所定パターン状のKrFエキシマレーザ光の位相をほぼ180度変える構造を持った位相シフタと呼ばれる構造をあらかじめ形成することを特徴とするKrFエキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクの製造方法。

【請求項18】

所定の遮光体パターンが描かれたフォトマスクを照明し、当該パターンを投影光学系を介してウエハ基板上に転写する投影露光を繰り返し実施して所定のパターンを順次形成していく工程を含む電子デバイスの製造方法であって、少なくともひとつのKrFエキシマレーザ光を用いる投影露光工程を含み、該KrFエキシマレー

ザ光を用いる投影露光工程に使用するフォトマスクが、石英ガラス基板上に感光性樹脂塗膜から形成された所定の遮光体パターンを有し、当該遮光体パターン部のKrFエキシマレーザ光に対する透過率が1%以下であることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項19】

請求項18記載の電子デバイスの製造方法であって、前記遮光体部のKrFエキシマレーザ光に対する透過率が0.5%以下であることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項20】

所定の遮光体パターンが描かれたフォトマスクを照明し、当該パターンを投影光学系を介してウエハ基板上に転写する投影露光を繰り返し実施して所定のパターンを順次形成していく工程を含む電子デバイスの製造方法であって、少なくともひとつのKrFエキシマレーザ光を用いる投影露光工程を含み、該KrFエキシマレーザ光を用いる投影露光工程に使用するフォトマスクが、石英ガラス基板上に感光性樹脂塗膜から形成された所定の減光体パターンを有し、当該減光体パターン部のKrFエキシマレーザ光に対する透過率が2%から16%の範囲であることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項21】

請求項20記載の電子デバイスの製造方法であって、前記減光体部のKrFエキシマレーザ光に対する透過率が4%から9%の範囲であることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項22】

所定の遮光体パターンが描かれたフォトマスクを照明し、当該パターンを投影光学系を介してウエハ基板上に転写する投影露光を繰り返し実施して所定のパターンを順次形成していく工程を含む電子デバイスの製造方法であって、少なくともひとつのKrFエキシマレーザ光を用いる投影露光工程を含み、該KrFエキシマレーザ光を用いる投影露光工程に使用するフォトマスクが、石英ガラス基板上に感光性樹脂塗膜から形成された所定の遮光体パターンを有し、当該遮光体パターン部のKrFエキシマレーザ光に対する透過率が1%以下であり、かつ、当該フォトマス

クの石英ガラス基板上に所定パターン状のK r Fエキシマレーザ光の位相をほぼ180度変える構造を持った位相シフタと呼ばれる構造を有することを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項23】

請求項22記載の電子デバイスの製造方法であって、前記遮光体部のK r Fエキシマレーザ光に対する透過率が0.5%以下であることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項24】

請求項18乃至23いずれかに記載の電子デバイスの製造方法であって、ゲート電極形成工程までの露光には当該遮光体パターンが金属膜からなるフォトマスクを用いることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項25】

請求項18乃至23いずれかに記載の電子デバイスの製造方法であって、トランジスタのゲート電極を作る工程が、K r Fエキシマレーザ光を用いる投影露光工程で、該K r Fエキシマレーザ光を用いる投影露光工程に使用するフォトマスクが、石英ガラス基板上に感光性樹脂塗膜から形成された所定の遮光体パターンを有し、当該フォトマスクの遮光体パターン部のK r Fエキシマレーザ光に対する透過率が1%以下であり、かつ、当該フォトマスクの石英ガラス基板上に所定パターン状のK r Fエキシマレーザ光の位相をほぼ180度変える構造を持った位相シフタと呼ばれる構造を有することを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項26】

請求項25記載の電子デバイスの製造方法であって、前記遮光体部のK r Fエキシマレーザ光に対する透過率が0.5%以下であることを特徴とする電子デバイスの製造方法。

【請求項27】

フォトマスク上に形成された所望の遮光体あるいは減光体パターンを投影レンズを介して被加工膜上に形成されたレジストに露光を行い、その後現像を行ってレジストパターンを形成するレジストパターン形成方法において、前記露光光がK r Fエキシマレーザ光であり、前記遮光体あるいは減光体パターンがベンゼン環を含む

感光性組成物であり、かつ前記被加工膜上に形成されたレジストがベンゼン環を含むレジストであることを特徴としたレジストパターン形成方法。

【請求項 2 8】

フォトマスク上に形成された遮光体あるいは減光体からなる所望の回路パターンを投影レンズを介して被加工膜上に形成されたレジストに露光を行う工程と、現像を行う工程と、該レジストをマスクに該被加工膜のエッチングを行う工程とを有する電子デバイスを製造する電子デバイスの製造方法において、前記露光光が K r F エキシマレーザ光であり、前記遮光体あるいは減光体パターンがベンゼン環を含む感光性組成物であり、かつ前記被加工膜上に形成されたレジストがベンゼン環を含むレジストであることを特徴とした電子デバイスの製造方法。

【請求項 2 9】

請求項 2 8 記載の電子デバイスの製造方法において、前記被加工膜が酸化膜であることを特徴とした電子デバイスの製造方法。

【請求項 3 0】

請求項 2 8 あるいは 2 9 記載の電子デバイスの製造方法において、K r F エキシマレーザ光に対するフォトマスク上のレジストの消衰係数が被加工膜上のレジストの消衰係数より大きいことを特徴とした電子デバイスの製造方法。

【請求項 3 1】

請求項 8 あるいは 9 記載のフォトマスクを用い、K r F エキシマレーザ露光を行ってインプラマスク用のレジストパターンを形成することを特徴とした電子デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路装置、超電導装置、マイクロマシン、TFT、配線基板等の電子デバイスの製造方法に関し、特に、半導体集積回路装置の製造工程におけるリソグラフィ技術に適用して有効な技術に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来技術】

半導体集積回路装置の製造においては、微細パターンを半導体ウエハ上に転写する方法として、リソグラフィ技術が用いられる。リソグラフィ技術においては、主に投影露光装置が用いられ、投影露光装置に装着したフォトマスクのパターンを半導体ウエハ上に転写してデバイスパターンを形成する。

### 【 0 0 0 3 】

通常の写真マスクは、透明な石英ガラス基板上に形成されたクロム（Cr）等の遮光材を加工して作成される。すなわち、石英基板上にクロム等からなる遮光膜が所望の形状で形成されて構成されている。遮光膜の加工は、例えば次の通りである。すなわち、遮光膜上に電子線感応レジストを塗布した後、その電子線感応レジストに電子線描画装置にて所望のパターンを描画する。続いて、現像により所望の形状のレジストパターンを形成した後、そのレジストパターンをマスクとしてドライエッチングやウエットエッチングで遮光膜を加工する。その後、レジストを除去した後、洗浄等を行い、所望の形状の遮光パターンを石英ガラス基板上に形成している

近年、リソグラフィの解像度向上を目的として、上記のようなクロム等からなる遮光膜が所望の形状で形成されて構成されている通常の写真マスク以外に、種々のマスク構造が提案されている。例えば特開平4-136854号公報においては、写真マスクの遮光部を半透明にし、上記半透明部を通過するわずかな光と、透明パターンを通過する光の位相を反転させるようにしている。すなわち、パターンを転写するフォトリジストの感度以下の光を半透明膜から通過させ、この光と透明パターンを通過してきた光の位相が反転するようにした。半透明膜を通過した光は、主パターンである透明パターンを通過した光に対して位相が反転しているため、その境界部で位相が反転し、境界部での光強度が0に近づく。これにより、相対的に透明パターンを通過した光の強度と、パターン境界部の光強度の比は大きくなり半透明膜を用いない技術に比べコントラストの高い光強度分布が得られる。これは、ハーフトーン型位相シフトマスクと呼ばれている。ハーフトーン型位相シフトマスクの製造工程においては、上記通常の写真マスクの遮光膜がハーフトーン位相シフト膜に変更されたものであって、上記通常の写真マスクの製造工程とほぼ同じ工程で製造される。



## 【 0 0 0 4 】

また、露光波長よりはるかに小さなパターン解像が可能になる超解像と呼ばれる露光法がある。この超解像の中で最も微細パターン形成に効果があるのがレベンソン型位相シフト露光法と呼ばれるものである。レベンソン型位相シフト露光法は、通常の写真マスクの露光光透過部すなわちガラス面が出ているウインドウ部に遮光部を挟んで交互に露光光の位相を反転させる位相シフタと呼ばれる構造物を形成し、この写真マスクを用いて露光を行なう方法である。両透過部を通ってくる光の位相が反転しているため、間に入っている遮光部で光の振幅が0になるところが生じる。振幅が0であれば光強度も0となり、分解能が飛躍的に向上し、交互に並んだ遮光部と位相シフタ部の周期が露光波長の $1/2$ 付近まで解像することができる。このような遮光部と位相シフタ部を有する写真マスクは、レベンソン型位相シフトマスクと呼ばれている。

## 【 0 0 0 5 】

半導体集積回路装置の高精度化、多様化に伴い、リソグラフィ技術で用いる写真マスクとしては、通常の写真マスクでもその加工精度はより厳しくなり、さらに、上記のような特殊な構造を有する位相シフトマスクも必要となる。そのため、一般に1品種の半導体集積回路装置を製造する為に作製される、20～40枚程度の写真マスクの製造コストはきわめて大きく、また、写真マスク製造に要する時間も長大となってきた。

## 【 0 0 0 6 】

一方、特開平5-289307号公報においては、写真マスクにおける遮光膜を、従来のCrなどの金属膜に代えて、レジスト膜で形成する方法が開示されている。この方法は、通常のエレクトロ線レジストや光感応レジスト組成物中の主構成要素であるベンゼン環が、ArFエキシマレーザー光源の波長（およそ193nm）で極端に大きな光吸収帯を有する性質を利用したものである。そのため、この方法に依れば遮光膜のエッチング工程やレジストの除去工程が不要となり、写真マスクのコスト低減、寸法精度向上、欠陥低減が可能である。現行のKrFエキシマレーザーリソグラフィやエレクトロ線リソグラフィで用いられる多くの高性能レジストは、その塗膜性をもたらす高分子樹脂マトリックスに、フェノール性高分子

樹脂やその誘導体を用いている。こうした樹脂中の芳香環（ベンゼン環）構造は ArF エキシマレーザ光の波長付近に極めて大きな吸収極大を持ち、こうした樹脂塗膜では、わずか  $0.1\ \mu\text{m}$  の膜厚でも、波長  $193\ \text{nm}$  での透過率は  $1\%$  以下になる。従ってこうした樹脂をマトリックスとするレジスト材料であれば、通常よく用いる膜厚  $0.3\ \mu\text{m}$  程度であっても、その ArF エキシマレーザ光に対する透過率は、 $0.01\%$  以下となって、ほぼ理想的な遮光膜とすることができる。しかし、こうした樹脂も、現行の KrF エキシマレーザ光の波長（およそ  $248\ \text{nm}$ ）付近では、透過率が大きくなり、微細パターンを形成する膜厚（通常  $0.3\sim 1.0\ \mu\text{m}$  程度）でも、透過率は  $30\%$  以上となる。したがってこれらのレジストをそのまま、KrF エキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクの遮光膜とすることはできない。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

フォトマスクにおける遮光膜を、従来の Cr などの金属膜に代えて、露光波長における光吸収性の大きなレジスト膜で形成する上記技術においては、現行の KrF エキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクに適用するための問題点やその対策が開示されていない。本発明の課題は、有機樹脂組成物の有する光吸収特性を利用する遮光体パターンを用いた KrF エキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクを提供し、これを効果的に半導体装置の製造に適用する方法を提供することにある。KrF エキシマレーザリソグラフィは半導体装置のボリュームゾーンで使われている露光方法であり、KrF エキシマレーザリソグラフィで低コスト、高精度、低欠陥密度のマスクを用いて半導体装置を製造することのメリットは大きい。

## 【0008】

現行の各種高性能レジストは、微細パターンを形成する膜厚（通常  $0.3\sim 1.0\ \mu\text{m}$  程度）でも、KrF エキシマレーザ光の波長（およそ  $248\ \text{nm}$ ）付近で透過率は  $30\%$  以上となる。したがって、これらのレジストをそのまま、KrF エキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクの遮光膜とすることはできない。容易に類推しうる対策としては、解像性能の高い現行のレジスト組成物中に、Kr

Fエキシマレーザ光の波長域に吸収帯を有する化合物あるいは化学構造を組み込むことである。しかし、現行のレジストの有する解像性能等を大きく損なうことなく、その組成中に組み込むことの出来る光吸収化合物は明らかではない。すなわち、フォトマスク用石英ガラス基板上に、直接形成したレジストパターンをKrFエキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクの遮光体として使用できるレジスト組成物およびこれを使用したKrFエキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクを作製することが本発明の課題である。

## 【0009】

また、公知技術では、Crなど金属遮光膜とほぼ同等の、極めて透過率の低いレジストパターンを遮光膜としており、これは明らかに、ハーフトーン膜として用いることは出来ない。すなわち、現行KrFエキシマレーザリソグラフィで用いられているハーフトーン型位相シフトマスク等の位相シフトマスクに、フォトマスク用石英ガラス基板上に、直接形成したレジストパターンを減光体として使用する方法を提供することも本発明の課題である。

## 【0010】

有機樹脂組成物の有する光吸収特性を用いた遮光体は、通常のフォトマスクで用いられているCrなど金属無機膜からなる遮光体に比べ、耐光性等の耐久性に制約がある。公知技術では、パターン形成後の加熱処理でその耐久性を向上させる方法が述べられている。本発明者は、光吸収特性を利用した有機樹脂組成物遮光体のKrFエキシマレーザ露光装置による耐光性を、鋭意検討したところ、長時間にわたる露光環境下で、その露光波長の光吸収帯を有する有機樹脂塗膜は、例外無く何らかの光化学反応的変化が避けられないことを見出した。したがって、本発明の新たな課題は、何らかの光化学反応的変化が避けられない有機樹脂組成物遮光体を有するフォトマスクを効果的に用いる方法、特に、これを半導体集積回路装置の製造に効果的に用いる方法を提供することである。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、有機樹脂組成物の有する光吸収特性を利用する遮光体パターンを用いたKrFエキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクを提供し、これを効果的に

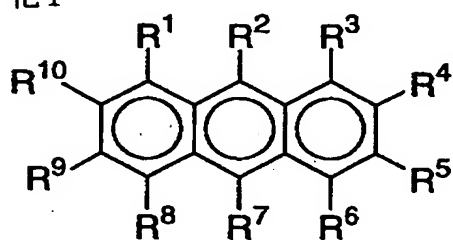
半導体装置の製造に適用するための各課題を以下の項目に掲げた手段によって解決する。

(1) 通常の写真マスクにおけるCr等金属膜からなる遮光耐パターンに代えてKrFエキシマレーザーリソグラフィ用写真マスクに適用できるレジストパターンを形成させる感光性樹脂塗膜には、下記一般式(化1)～(化8)で表される光吸収化合物のうち少なくとも1種類を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物が使用できることを見出した。ここで「含有」とは、組成の1成分として配合せしめることのほか、他の組成物にあらかじめ化学的に結合せしめることも意味する。

【0012】

【化1】

化1

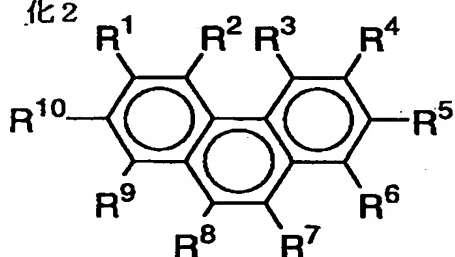


————— (1)

【0013】

【化2】

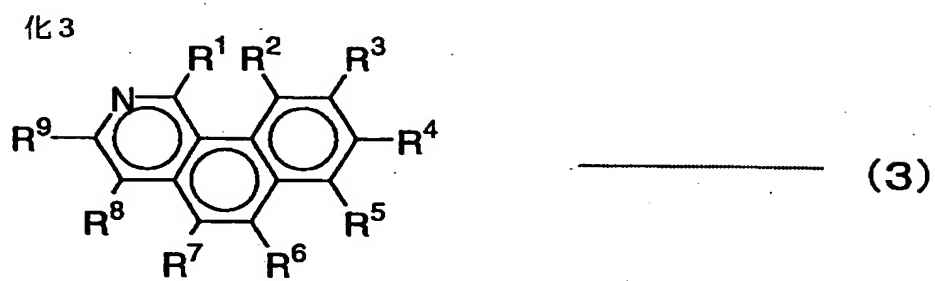
化2



————— (2)

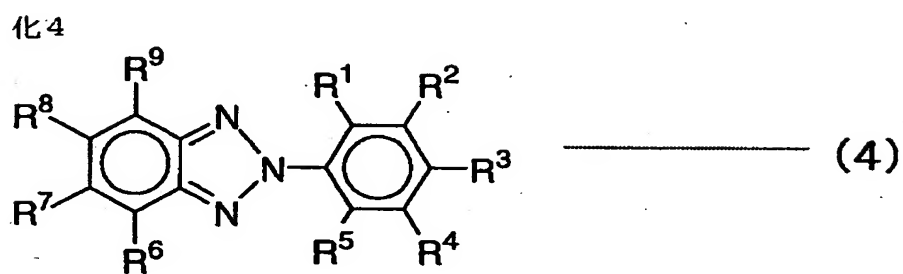
【0014】

【化 3】



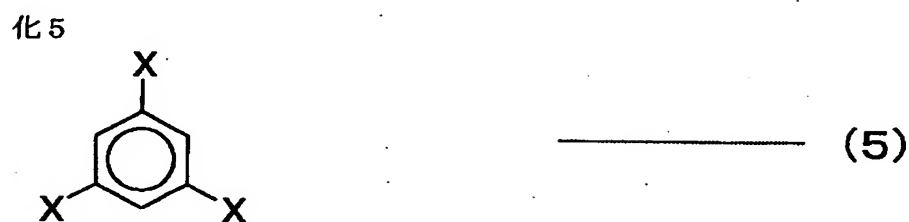
【0015】

【化 4】



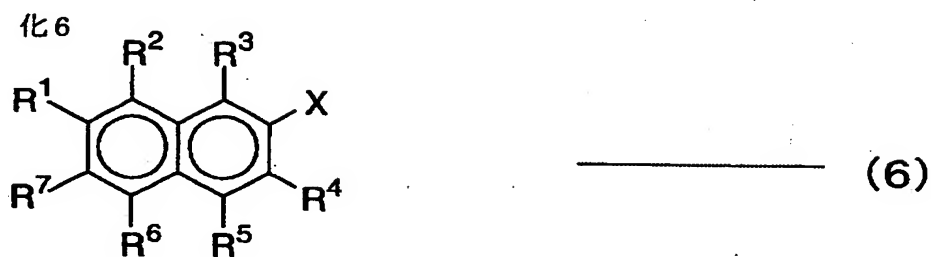
【0016】

【化 5】



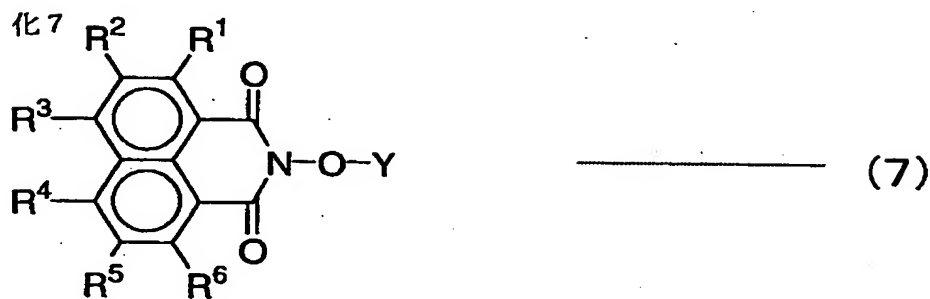
【0017】

【化6】



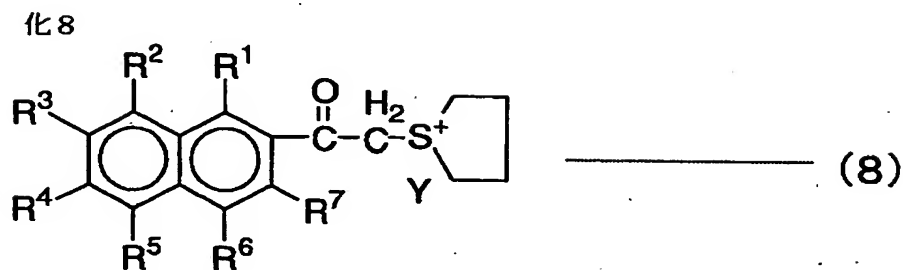
【0018】

【化7】



【0019】

【化8】



【0020】

(ここでR1~R10は水素、炭素数1~4の置換または無置換アルキル基、ハロゲン、水酸基、メチロール基、炭素数1~4の置換または無置換アルコキシ基、ヒドロキシル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシエチル基、シクロプロピル基、アセタール基、アセチル基の中から選ばれる原子または原子団を表わす。R1~R10は同一であってもよく、異なってもよい。また、Xはハロゲン化アセチル基、

Yはカンファースルホネート、トリフルオロスルホネート、メタンスルホネート等の中から選ばれる原子または原子団を表す。)より具体的には、例えばアントラセン、アンスラロビン、ベンゾキノリン、フェナントール、1-メトキシ-9,10-ジブromoアントラセン、2-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ブromoアントラセン、9-クロロメチルアントラセン、メトキシメチルアントラセン、1-アミノアントラセン、アセトキシアントラセン、2-ブromoアセチルナフタレン、2-ブromoアセチル-6,7-ジメトキシナフタレン、1-ヒドロキシ-4-ブromo-2-ブromoアセチルナフタレン、1,3,5-トリス(ブromoアセチル)ベンゼン、3-ブromoアセチルクマリン、3-ブromoメチル-7-メトキシ-1,4-ベンゾキサジン-2-オンなどが挙げられる。

## 【 0 0 2 1 】

組成物中の光吸収化合物の含有量及び膜厚を調整し、形成した遮光体パターン部のKrFエキシマレーザ光に対する透過率が1%以下、より好ましくは0.5%以下としKrFエキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクとして使用する。

(2) 上記光吸収化合物を含む感光性樹脂組成物は、KrFエキシマレーザリソグラフィにおけるハーフトーン型位相シフトマスク作製にも適用できる。組成物中の光吸収化合物の含有量及び膜厚を調整し、形成した遮光体パターン部のKrFエキシマレーザ光に対する透過率が2%から16%の範囲、より好ましくは4%から9%の範囲とし、かつその膜を透過する露光光の透過部に対する位相差が $\pi$ 、あるいは $3\pi$ 付近に調整し、KrFエキシマレーザリソグラフィ用ハーフトーン型位相シフトマスクとして使用する。

(3) 本発明のネガ型感光性樹脂組成物には、公知の化学増幅系ネガ型レジストの組成が利用できる。代表的な化学増幅系ネガ型レジスト組成は、水性アルカリ可溶性樹脂、酸触媒架橋剤、酸発生剤からなる。本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、こうした組成に上記(1)で示した光吸収化合物を配合したものである。水性アルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンなどのフェノール樹脂類、その他、溶剤からの回転塗布製膜性を有する限り、種々の多核フェノール類も使用できる。酸触媒架橋剤にはヘキサメトキシメチルメラミン(HMMM)等が知られているが、そのほか、芳香環に直接結合した炭素上

に水酸基を有する一級～三級アルコール類、例えば、*m*-キシレングリコール、*p*-キシレングリコール、1,3,5-ベンゼントリメタノール、2-ヒドロキシ-5-メチル-1,3-ベンゼンジメタノール、3,5,3,5'-ヘキサヒドロキシメチル-4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(3,5'-ジヒドロキシメチル-4'-ヒドロキシフェニル)メチレン、2,2-ビス(3,5'-ジヒドロキシメチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス(2-(3,5'-ジヒドロキシメチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン)ベンゼン、1,3-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、1,3-ビス(3-ヒドロキシ-3-ペンチル)ベンゼン、1,3-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)-5-メトキシベンゼン、5-クロロ-1,3-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、5-ブロモ-1,3-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、1,4-ビス(3-ヒドロキシ-3-ペンチル)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)-2,3,5,6-テトラメチルベンゼン、2-クロロ-1,4-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、2-ブロモ-1,4-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ベンゼン、1,3,5-トリス(3-ヒドロキシ-3-ペンチル)ベンゼン、1,5-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ナフタレン、1,4-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ナフタレン、9,10-ビス(2-ヒドロキシ-2-プロピル)アントラセン等が使用できる。酸発生剤としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸塩、ジ-*t*-ブチルフェニルヨードニウムメタンスルホン酸塩等の非金属系のオニウム塩、*p*-トルエンスルホン酸-*o*-ジニトロベンジル、トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、トリス(エタンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル、トリフルオロメタンスルホン酸ナフチルイミド等のスルホン酸イミド、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート等のハロゲン化有機化合物等が挙げられる。

(4) 本発明の感光性樹脂組成物にKrFエキシマレーザ光の光吸収帯を付与する光吸収化合物としては(1)項に記述した化合物が上げられるが、特にアントラセン誘導体またはフェナンスレン誘導体が効果的である。アントラセンあるいはフェナンスレンの分子構造がKrFエキシマレーザ光の波長域に特に大きな吸収帯を有するためである。



(5) 中でも(3)項で述べたネガ型感光性樹脂組成物では分子構造中に、少なくともひとつのカルビノール基、例えばメチロール基を有するアントラセン誘導体またはフェナンスレン誘導体を用いることが効果的である。近年開発された各種高性能レジストは、パターン形成反応に酸触媒反応を利用した所謂化学増幅系レジストが殆どであるが、なかでもネガ型レジストでは、パターン露光によって組成物中の酸発生剤から生成した酸を触媒とする架橋反応を利用することが広く知られている。このようなネガ型樹脂組成物中にカルビノール基を有するアントラセン誘導体またはフェナンスレン誘導体が存在するとカルビノール基末端のメチロール構造部は、酸触媒によって効果的にそのアントラセン誘導体またはフェナンスレン誘導体を樹脂マトリックスに付加させる。このことにより塗布やベーク等のプロセス時の吸光度の低下を防止することができる。

(6) 本発明の感光性組成物のうち、形成された遮光体パターン部のKrFエキシマレーザー光に対する透過率が1%以下、より好ましくは0.5%以下に調整した組成物は、レベンソン型位相シフトマスクにおける遮光体パターンの形成にも使用できる。

(7) 半導体集積回路装置の製造に使用される投影露光法では、フォトマスクは長時間にわたり露光環境下におかれ、その露光波長の光吸収帯を有する有機樹脂遮光体パターンは、何らかの光化学反応的変化が避けられない。そこで、有機樹脂組成物遮光体を有するフォトマスクを半導体の製造に効果的に用いるには、一般に1品種の半導体集積回路装置を製造する為に作製される、20~40枚程度のフォトマスクのうち、選択された一部のフォトマスクに、適用することが製造コスト上有効である。たとえば、システムLSIと呼ばれる半導体集積回路装置では、トランジスタ素子レベルのゲート加工工程は微細性も高く、高精度かつ種々の顧客向け品種共通であるから、Crなど金属遮光体パターンを有する通常フォトマスクや高価な耐久性のある位相シフトマスクを用いることが出来る。これに対し、配線層の加工では、顧客ごとに仕様が異なり、しかも、加工に用いる露光回数も少数である場合が多い。このような配線工程に本発明のKrFエキシマレーザーリソグラフィ用フォトマスクを適用すれば、システムLSIの製造コストを効果的に下げることができる。同様に、本発明のハーフトーン型位相シフトマス

クあるいはレベンソン型位相シフトマスクも適用工程を選択、使い分けることで種々の半導体装置の製造コストを効果的に下げることが可能となる。

(8) 当然ながら、加工層により使い分けるのは本発明の各種K r Fエキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクだけでなく、通常のマスキング製造方法で作られたA r Fエキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクとの間でも可能である。たとえば、ゲート電極形成工程までの露光には遮光体パターンが金属膜あるいは通常の電子線レジストからなるA r Fエキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクを用い、それより上層の加工では、適宜、本発明のK r Fエキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクを用いて、多品種にわたるシステムL S Iを低コストで効果的に製造することが出来る。

(9) 高価な遮光体パターンが金属膜からなるA r Fエキシマレーザリソグラフィ用フォトマスクの代わりに、トランジスタのゲート電極工程用フォトマスクとして、本発明のひとつである遮光体に有機樹脂膜を用いたレベンソン型位相シフトマスクを用いることも可能である。

#### 【 0 0 2 2 】

#### 【発明の実施の形態】

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

#### (感光性樹脂組成物例1)

水性アルカリ可溶性樹脂マトリックスとして多核フェノール化合物T P P A 1 1 0 0 - 3 C (本州化学工業株式会社製) : 1 0 0 重量部、架橋剤としてヘキサメトキシメチルメラミン (HMMM) : 1 0 重量部、酸発生剤としてカンファスルホン酸ナフチルイミド : 1 0 重量部、光吸収化合物として9-アントラセンメタノール : 3 0 重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解させ、これを、孔径0. 2  $\mu$ mのテフロンメンブレンフィルタで濾過しネガ型感光性樹脂組成物の溶液を調合した。シリコンウエハ上にこの溶液を滴下、回転塗布後1 0 0  $^{\circ}$ C、2分間熱処理して、厚さ0. 3 2  $\mu$ mの塗膜を得た。電子線描画装置 (電子線の加速電圧は3 0 k V) で、テストパターンを描画後、水酸化テトラメチルアンモニウム (2. 3 8 %) 水溶液を現像液に用いて4 0 秒間現像したところ、

電子線照射量、 $6.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で良好なネガ型パターンを得た。また、厚さ $1 \text{ mm}$ の石英ガラス板上に回転塗布法により、塗膜を形成し、ホットプレート上で $100^\circ\text{C}$  10分間加熱後、その波長 $248 \text{ nm}$ における吸光度を測定したところ、消衰係数 $k$ は $0.28$ であった。ここで消衰係数 $k$ とは、膜厚 $d$ の膜に波長 $\lambda$ の光を照射したときの透過率を $T$ としたとき、

$$k = -\lambda \cdot \ln(T) / (4\pi \cdot d)$$

で定義される値のことで、光の吸収を表す物理量のことである。複素屈折率の虚部と同じものである。

#### (感光性樹脂組成物例2)

感光性樹脂組成物例1で9-アントラセンメタノールの配合量を30重量部から15重量部にしたところ、得られたネガ型パターン部の波長 $248 \text{ nm}$ における消衰係数 $k$ は $0.12$ であった。

#### (感光性樹脂組成物例3)

多核フェノール化合物TPPA-1000-P（本州化学工業株式会社製）と9-クロロメチルアントラセンをジメチルスルホキシド中、苛性カリ下で反応させ、アントラセンメチル構造を付加した水性アルカリ可溶性多核フェノール化合物を得た。その塗膜の水酸化テトラメチルアンモニウム（2.38%）水溶液に対する溶解速度は、 $82 \text{ nm}/\text{s}$ であった。また、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタンと2-クロロエチルビニルエーテルとをジメチルスルホキシド中、水素化ナトリウム下で反応させ、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタンが有する3つの水酸基の水素原子すべてがエチルビニルエーテル基で置換した3官能ビニルエーテル化合物を得た。上記アントラセンメチル構造を付加した多核フェノール化合物と上記3官能ビニルエーテル化合物をピリジニウム $p$ -トルエンスルホネートを触媒として1,4-ジオキサン中で反応させ、白色固体樹脂を得た。この白色固体樹脂：100重量部、酸発生剤として、ピロガロールとエタンスルホン酸の三置換体エステル：4重量部を2-ヘプタノンに溶解して、溶液を調合し、孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のテフロンメンブレンフィルタを用いて濾過し、ポジ型感光性樹脂溶液を得た。シリコンウエハ上にこの溶液を滴下、回転塗布後 $100^\circ\text{C}$ 、5分間熱処理して、電子線描画装置（電子線の加速電圧は $30 \text{ kV}$ ）で、テス

トパターンを描画後、100℃、2分間熱処理した。水酸化テトラメチルアンモニウム（2.38%）水溶液を現像液に用いて30秒間現像したところ、未露光部の膜減はまったく見られず、電子線照射量、 $7.0\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で良好なポジ型パターンを得た。また、石英ガラス板上に塗布したこのポジ型感光性樹脂塗膜の波長248nmにおける消衰係数 $k$ を測定したところ、0.26であった。

（実施形態1）

感光性樹脂組成物例1で調合されたネガ型感光性樹脂組成物を用いたKrFエキシマレーザーリソグラフィ用フォトマスクの製造方法の一例を図面に基づいて説明する。図2（a）から（e）は、本発明のKrFエキシマレーザーリソグラフィ用フォトマスク製造の工程断面図を模式的に示したものである。図2（a）は、本発明に用いるフォトマスク基板の断面図を表す。ここで、101は石英ガラス基板であり、102は、あらかじめ設けられたCr等金属膜からなる基板周辺領域遮光体である。この部分は、リソグラフィ工程での回路パターン転写領域とはならない。このように回路パターン形成前の状態のフォトマスク基板をブランクスと称する。図2（b）は、ブランクス上に、感光性樹脂組成物例1で調合されたネガ型感光性樹脂組成物を塗布した断面をあらわす。ここでは、当該ネガ型感光性樹脂組成物を回転塗布法にて塗布、100℃に温度調整されたホットプレートで10分間加熱し、 $0.5\mu\text{m}$ の膜厚の感光性樹脂組成物層103を形成した。次に図2（c）で表すように、電子線描画時のチャージアップによるパターンシフトを防止する水溶性導電膜104を塗布した。図2（d）は、電子線描画装置で所望のパターン形状に電子線105を照射し、感光性樹脂層103に所望パターンの潜像106を形成した断面模式図である。このとき電子線の加速電圧は50kV、照射量は $6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であった。電子線照射装置から取り出された基板は100℃に温度調整されたホットプレートで10分間加熱したのち、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38%水溶液を現像液に用いて40秒間現像し、さらにイオン純水にてリンス後、乾燥させ、図2（e）で示されるように、所望のネガ型パターン107を得た。ブランクス上に $0.8\mu\text{m}$ のライン&スペースパターンを良好に解像することができた。これは、5：1縮小投影露光方式のKrFステッパでは、半導体基板上で $0.16\mu\text{m}$ の微細加工寸法に相当する。形成されたネガ

型パターン部の波長248nmにおける透過率は0.3%であった。得られたフォトマスクは、通常のCr等金属遮光体を用いたKrFリソグラフィ用フォトマスクと同等の転写性能を有していた。

## 【0023】

本マスクでは精度の高いエッチングが求められる回路パターンのCrエッチング加工工程がないためマスク製造時間が短く、欠陥発生も少なかった。エッチングによる寸法精度劣化も少ないため、マスク面内精度が高く、寸法のパターン疎密およびパターン寸法依存性も小さく設計に忠実なマスクが製造できた。

## 【0024】

なお、本実施の形態では電子線描画を用いたが、これに限らず通常のフォトマスク製造に使用される波長363.8nmのArイオンレーザを光源とするレーザ描画技術を使用することもできる。本発明の感光性樹脂組成物は光吸収化合物を含有することによりKrFエキシマレーザ光の波長域に光吸収帯を有する。そのためこの領域でのパターン露光により微細パターンの解像に適さない。本発明の組成物では、レジスト膜厚に対し40%以上の透過率をしめす紫外線等をパターン露光に使用することにより良好な遮光体パターンを解像・形成できた。レーザ描画はチャージアップの問題が起こらず、また描画時の蓄熱の問題が生じにくいという特長がある。したがってレーザ描画の場合は特別に導電膜を形成する必要はない。

## 【0025】

本実施の形態はネガ型のパターン形勢になっているが、ネガ型のパターン形成は下記の点で有利である。フォトマスク基板上に形成されたポジ型感光性樹脂（レジスト）パターンをそのまま遮光体パターンとする場合、所望パターンを形成する基板中央部に対し、基板周辺部には未露光の樹脂塗膜がそのまま残留する。石英ガラス基板の材質にくらべ脆弱な樹脂層が基板周辺部にそのまま残っていると、検査装置や露光装置等に装着した際の機械的衝撃に起因する剥離や削れ等による異物の発生原因となる。ネガ型であれば、周辺部のパターン未露光部の樹脂層は現像とともに自動的に除去されるのでそのような問題はなくなる。

## 【0026】

また本実施の形態では基板周辺領域遮光体を石英ガラス基板にあらかじめ恒久的なCr等金属膜で形成している。このようなマスク基板は、用済み後、有機樹脂遮光体パターン部を除去・再生利用することが出来るという特長がある。またこのCr枠（基板周辺領域遮光体）の中には露光装置のアライメントマークなどが形成されているが、一部の露光装置ではこのマーク検出光に660nmなどの長波長の光を用いている。Crのような金属でマークを形成しておくことによりマークを十分なコントラストで検出することが可能となる。なお、一部の露光装置では露光光、すなわちKrFエキシマレーザ光を用いてマーク検出している。このような露光装置を用いる場合は本実施の形態のレジストを用いて基板周辺領域遮光体を形成することが出来る。この場合はブランクスが石英ガラス基板単体で良くなり、コストを下げる事が可能となる。

## 【 0 0 2 7 】

また本実施の形態では遮光部のKrFエキシマレーザ光に対する透過率を0.3%としたが、レジスト膜厚を変えて評価したところ透過率が1%を越えると位相の制御されていない状態でのハーフトーン効果が出て、設計寸法に対するウエハ上でのパターン寸法忠実度が下がるという問題が生じた。1%以下では配線等特に高い寸法精度が要求されない場合は問題なかった。ゲートのように高い寸法精度が要求される場合は、0.5%以下とすればよいことがわかった。

## (実施形態2)

感光性樹脂組成物例2を用いて、実施形態1で述べた工程に従って所定のネガ型パターンをブランクス上に形成したところ、形成された膜厚0.41 $\mu$ mのネガ型パターン部の波長248nmにおける透過率は8.5%であった。ブランクス上に形成されたパターンの解像性能は実施形態1と同等であった。この材料の248nmの光に対する屈折率は1.9であり、この膜厚条件は位相差を $3\pi$ 与える条件となっている。したがってハーフトーン位相シフトマスクとして機能する。実際、得られたフォトマスクは、KrFリソグラフィ用ハーフトーン型位相シフトマスクと同等の転写性能を有していた。ハーフトーン型位相シフトマスクでは、使用中の遮光部の透過率が変化しては、その効果に問題がある。しかし、本実施形態のフォトマスクは、KrFエキシマレーザ光を約100J/cm<sup>2</sup>照射して

も、その透過率にはほとんど変化がなかった。露光波長域に吸収帯を有する有機樹脂膜に長時間の露光を施すと何らかの光化学変化を引き起こし、その吸収スペクトルに変化を生ずる。本実施形態で用いた樹脂組成物では、露光波長がその吸収スペクトル変化の「等吸収点」に極めて近い波長であるため、透過率の変動が殆どなかった。図3に、露光前後の吸収スペクトル変化の模式図を示す。光化学変化による吸収スペクトルの変化では、出発物質の吸収スペクトルと生成物の吸収スペクトルの重なり合う点がある。これを等吸収点と呼び、この波長では露光量によって吸光度が変化しない。本発明のひとつであるアントラセン誘導体を光吸収化合物に用いた感光性樹脂組成物では、KrFエキシマレーザ光の波長付近に、この等吸収点があり、ハーフトーン型位相シフトマスク作製に効果的であった。なお、通常のCr等金属膜遮光体の代替遮光体とする場合には、露光前後で吸光度が大きく減少する波長域を避け、図2に示したように、むしろ吸光度が増加する波長域を露光波長領域とすることが望ましい。なおここでは位相差が $3\pi$ となる膜厚に設定したが、このような位相反転に対し $\pm 10^\circ$ の範囲に位相差を収めればハーフトーン位相シフト効果が得られることが膜厚と9-アントラセンメタノールの配合量を変えた実験からあきらかになった。

#### 【0028】

また本実施の形態では波長248nmにおける透過率が8.5%の場合を述べたが、位相反転となる膜厚に設定し、9-アントラセンメタノールの配合量を変えて透過率と転写パターンの効果の関係を調べた。その結果、透過率が2%から16%の範囲でハーフトーン位相シフト効果が得られた。2%未満では十分な解像度向上効果は確認されなかった。16%を越えるとサブピークの悪影響が現れ、遮光すべきところの一部が露光されるという問題が生じた。このサブピークの問題は解像度以下の微細な補助パターンを遮光部に配置することにより避けることが可能となるが16%を越えるとその補助パターンを極めて多数、しかも多様な補助パターンを配置する必要があり実用的ではなかった。4%から9%の範囲では補助パターンを用いなくても、あるいは用いてもパターン幅が種類の補助パターンで良く、パターンレイアウトが容易であった。

(実施形態3)

感光性樹脂組成物例 1 の代わりに、感光性樹脂組成物例 3 で調合されたポジ型感光性樹脂組成物をもちいて、実施形態 1 で述べた工程に従って、所定のホールパターン用フォトマスクを作製した。この工程では感光性樹脂層 1 0 3 形成後、周辺領域遮光体上の基板端部の樹脂層をあらかじめ溶剤で除去する工程を加えた。これにより、その後の露光装置等に装着した際の機械的衝撃に起因する剥離や削れ等による異物の発生を防止することが出来た。加速電圧 5 0 k V のマスク描画用電子線描画装置で、照射量  $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、露光後ベークは  $100^\circ\text{C}$  1 0 分、現像は水酸化テトラメチルアンモニウム 2. 3 8 % 水溶液で 6 0 秒間現像、イオン純水リンス乾燥後のブランクス上での感光性樹脂層 1 0 3 の膜厚  $0.5 \mu\text{m}$  で、 $1.0 \mu\text{m}$  角のホールパターンを良好に得られた。これは、5 : 1 縮小投影露光方式の K r F ステッパでは、半導体基板上で  $0.2 \mu\text{m}$  の微細加工寸法に相当する。このとき未露光部の膜減は、観測されなかった。また、残膜部分の波長  $248 \text{nm}$  における透過率は 0. 4 % であった。

## 【 0 0 2 9 】

ポジ型はホールパターンのようにダークフィールド領域が大半を占める場合に欠陥の観点から特に有効である。すなわち異物がマスク上にのってもダークフィールドの上にのっているかぎりはマスク欠陥にならないからである。

## (実施形態 4)

あらかじめブランクス上に、基板掘り込み型の所定の位相シフトパターンを、通常の電子線リソグラフィ技術とドライエッチング技術を用いて形成した以外は、実施形態 1 の工程に従って、所定の遮光体パターンを形成した。得られたフォトマスクは、K r F リソグラフィ用レベンソン型位相シフトマスクと同等の転写性能を有していた。

## (実施形態 5)

半導体集積回路装置のゲート加工工程までは、通常の C r など金属遮光体パターンを有するフォトマスクを用いた K r F リソグラフィ技術を適用して加工し、それより上層の配線層の加工に、実施形態 1 に従って作製したフォトマスクを適用した。また、配線層間のスルーホール層の加工には、実施形態 3 に従って作製したホールパターン用フォトマスクを適用した。作製したフォトマスクは、いずれも



、通常のフォトマスクと同様に遮光体パターン形成面を保護するペリクルを装着し、開口数（NA0.6）、縮小率が1/5のKrFエキシマレーザステッパに装着し、フォトマスク上に形成された所定の配線パターンを半導体ウエハ上に塗布されたKrF用ポジ型レジストに転写した。現像後のウエハ上のポジ型レジストパターンは通常のフォトマスクを使用したものと比べ、遜色のない品質であった。ゲート層まで共通で、配線層の仕様の異なる複数の品種について、その配線層のフォトマスクに実施形態1によって作成したフォトマスクを適用したことにより、これらすべてに、通常のCrなど金属遮光体パターンを有するフォトマスクを作製した場合に比べ、1品種あたりの製造コストを大幅に引き下げることができた。

（実施形態6）

半導体集積回路装置のゲート加工工程までは、通常のCrなど金属遮光体パターンを有するフォトマスクおよびレベンソン型位相シフトマスクを用いたKrFリソグラフィ技術を適用して加工し、それより上層にある配線層の加工の一部に、実施形態2に従って作製したハーフトーン型位相マスクを適用した。作製したハーフトーン型位相マスクは、従来のハーフトーン型位相マスクと同様に遮光体パターン形成面を保護するペリクルを装着し、開口数（NA0.6）、縮小率が1/5のKrFエキシマレーザステッパに装着し、フォトマスク上に形成された所定の配線パターンを半導体ウエハ上に塗布されたKrF用ポジ型レジストに転写した。その結果、現像後のウエハ上のポジ型レジストパターンは、サブピークによる転写欠陥の発生もなく0.2 $\mu$ mの微細配線パターンを転写することが出来、従来のハーフトーン型位相マスクを使用したものと比べ、遜色のない品質であった。ゲート層まで共通で、配線層の仕様の異なる複数の品種について、その配線層のフォトマスクに実施形態1によって作成したフォトマスクおよび実施形態2によって作成したハーフトーン型位相マスクを適用したことにより、これらすべてに、通常のCrなど金属遮光体パターンを有するフォトマスクを作製した場合に比べ、1品種あたりの製造コストを大幅に引き下げることができた。

（実施形態7）

記憶用半導体集積回路装置のゲート加工工程に実施形態4に従って形成したレベンソン型位相シフトマスクを用いたKrFリソグラフィ技術を適用して加工し

た。メモリマツト部に相当する領域の繰返しパタン部の位相シフトパタンをあらかじめフォトマスク基板に加工しておき、この領域の遮光パタン部および周辺回路領域の所定パタンに対応する遮光体パタンを本発明の感光性有機樹脂組成物で形成した。そのため周辺回路設計の変更に対し、樹脂遮光体パタンの剥離で、高価な位相シフトパタンを再利用できたので、開発にかかるコストおよび時間を大幅に低減することが出来た。

#### (実施形態 8)

感光性樹脂組成物例 1 を用いて、実施形態 1 で述べた工程に従って所定のネガ型パタンをブランクス上に形成したところ、形成された膜厚  $0.14\ \mu\text{m}$  のネガ型パタン部の波長  $248\ \text{nm}$  における透過率は  $14\%$  であった。この材料の  $248\ \text{nm}$  の光に対する屈折率は  $1.9$  であり、この膜厚条件は位相差を  $\pi$  与える条件となっている。したがってハーフトーン位相シフトマスクとして機能する。サブピークが発生する部分を予め光学シミュレーションによって求め、その部分に補助パターン(解像限界以下の微細な開口パターン)をマスク上にレイアウトしておいた。その結果高い解像度向上効果が得られた。

#### (実施形態 9)

第 9 の実施の形態を図 1 を用いて説明する。同図の 101 は石英ガラス、107 はレジスト、108 は露光光 (KrF エキシマレーザ光)、109 は投影レンズ、110 はウエハ、111 は被加工膜、112 は反射防止膜、そして 113 がレジストである。ここでは実施の形態 1 で述べたフォトマスクを用いたがそれに限らず、実施の形態 2、3 あるいは 4 のフォトマスクを用いることも出来る。被加工膜 111 としては酸化膜を例に用いたがこれに限るものではなく、W や Al 等の金属膜、ポリシリコン膜、窒化膜、炭化膜等でも良い。反射防止膜 112 としては塗布型有機膜をここでは用いたが、これに限らず SiON のような無機膜でも良い。また転写寸法精度は落ちるが反射防止膜を省くことも出来る。ウエハ上のレジスト 113 にはフェノール樹脂をベース樹脂とした化学増幅系レジストを用いた。この実施の形態で特徴的なことは、レジスト 107 も 113 もベンゼン環を含んだレジストであるということと、露光光に KrF エキシマレーザ光を用いたことである。フォトマスク上のレジストは KrF エキシマレーザ光を十分遮光

し、耐光性もある。ベンゼン環を含んだフェノール樹脂ベースのレジストなので現像膨潤もなく現像コントラストも高い解像度の良い感光性組成物である。一方ウエハ上のレジストもベンゼン環を含んだフェノール樹脂ベースのレジストなのでドライエッチング耐性が高いという特長がある。実際、露光を行なった後現像を行なってレジストパターンを形成し、ドライエッチングによって反射防止膜112および被加工膜111にパターン転写を行なったところ表面や側面荒れの発生なく、被加工膜に対し高精度なパターン転写を行なうことが出来た。

## 【0030】

特開平5-289307号公報では、本実施の形態と同様フォトマスクの遮光体にベンゼン環を含有するレジストを用いているがその遮光特性からArFエキシマレーザ光、あるいはそれより波長の短い露光を対象としており、またその露光波長の関係からウエハ上被加工膜のレジストとしてはアクリル系や脂環系のレジストが用いられる。これらのレジストはエッチング耐性がベンゼン環系レジストに比べ劣り、また特に酸化膜に対するエッチング表面、側面荒れが激しいという問題がある。本発明の形態踏することによりこれらの問題が解決された。

## (実施形態10)

第10の実施の形態はツイン・ウエル方式のCMIS (Complementary MIS)回路を有する半導体集積回路装置の製造に関するもので図4を用いて説明する。

## 【0031】

図4は、その製造工程中における半導体ウエハの要部断面図である。半導体ウエハを構成する半導体基板3sは、例えばn型の平面が円形状のSi単結晶からなる。その上部には、例えばnウエル6nおよびpウエル6pが形成されている。nウエル6nには、例えばn型不純物のリンまたはAsが導入されている。また、pウエル6pには、例えばp型不純物のホウ素が導入されている。nウエルおよびpウエルは以下のようにして形成する。まず半導体基板3s上にマスク合わせ用のウエハアライメントマークを形成する(図示せず)。このウエハアライメントマークは選択酸化工程を付加してウエル形成時に作成することもできる。その後図4(a)に示すように半導体基板3s上に酸化膜17を形成し、引き続きインプラマスク用のレジストパターン18を酸化膜17上に形成する。その後リンをイン

プラした。このインプラマスク用レジストパターン18の形成には、KrF縮小投影露光装置および実施の形態1に記載のレジストパターンを遮光体とするKrF用のフォトマスクを用いた。

## 【0032】

ここでは、最小パターン幅がこの工程の場合 $2\mu\text{m}$ と大きいため通常はi線リソグラフィを用いるが、ここではKrFを用いた。アイソレーションやゲート形成をするときと同じKrF露光装置を用いることにより、合わせ精度を高められるという特長があった。また製造する素子の数が少量のデバッグ用途の場合、使用露光装置をKrF露光装置1台に限定することにより、装置償却負担が減るという効果もあった。ウエハ上のレジストとしては、KrFに感度を持つフェノール樹脂と感光剤からなる非化学増幅系のポジ型レジストを用いた。フェノール樹脂にはベンゼン環が含まれている。フェノール樹脂のレジストはインプラ阻止効率が高く、インプラ用レジストとして適する。なお膜厚は $1\mu\text{m}$ とした。

## 【0033】

その後アッシングを行ってレジスト18を除去し、酸化膜17を除去した後、図4(b)に示すように半導体基板3s上に酸化膜19を形成し、引き続きインプラマスク用のレジストパターン20を酸化膜19上に形成する。その後リンをインプラした。このインプラマスク用レジストパターン20の形成にも上記同様KrF縮小投影露光装置および実施の形態1に記載のレジストパターンを遮光体とするKrF用のフォトマスクを用いた。ここでもこの工程の場合最小パターン幅は $2\mu\text{m}$ と大きかった。

## 【0034】

その後、レジスト20と酸化膜19を除去し、半導体基板3sの主面（第1の主面）に、例えば酸化シリコン膜からなる分離用のフィールド絶縁膜7を溝型アイソレーションの形で形成した。（図4(c)）なお、アイソレーション方法としてはLOCOS (Local Oxidization of Silicon) 法を用いてもよい。但し、LOCOS法ではバースピークが伸びるなどの理由によってレイアウト寸法が大きくなるという問題がある。このアイソレーション作製時のリソグラフィには、KrFエキシマレーザ縮小投影露光装置および実施例1に記載のレジストパターンを遮光体とするKr

Fエキシマレーザー用のフォトマスクを用いた。

【0035】

このフィールド絶縁膜7によって囲まれた活性領域には、nMIS Q<sub>n</sub>およびpMIS Q<sub>p</sub>が形成されている。nMIS Q<sub>n</sub>およびpMIS Q<sub>p</sub>のゲート絶縁膜8は、例えば酸化シリコン膜からなり、熱酸化法等によって形成されている。また、nMIS Q<sub>n</sub>およびpMIS Q<sub>p</sub>のゲート電極9は、例えば低抵抗ポリシリコンからなるゲート形成膜をCVD法等によって堆積した後、その膜を、KrFエキシマレーザ縮小投影露光装置および実施例1に記載のレジストパターンを遮光体としたKrFエキシマレーザ用のフォトマスクを用いてリソグラフィを行い、その後エッチングを行って形成されている。なおこのゲート電極9は、KrFエキシマレーザ縮小投影露光装置および実施例2、3、4、8のいずれかに記載のレジストパターンを遮光体としたKrFエキシマレーザ用の位相シフト型フォトマスクを用いてリソグラフィを行っても形成できた。

【0036】

nMIS Q<sub>n</sub>の半導体領域10は、例えばリンまたはヒ素を、ゲート電極9をマスクとして半導体基板3sにイオン注入法等によって導入することにより、ゲート電極9に対して自己整合的に形成されている。また、pMIS Q<sub>p</sub>の半導体領域11は、例えばホウ素を、ゲート電極9をマスクとして半導体基板3sにイオン注入法等によって導入することにより、ゲート電極9に対して自己整合的に形成されている。ただし、上記ゲート電極9は、例えば低抵抗ポリシリコンの単体膜で形成されることに限定されるものではなく種々変更可能であり、例えば低抵抗ポリシリコン膜上にタングステンシリサイドやコバルトシリサイド等のようなシリサイド層を設けてなる、いわゆるポリサイド構造としても良いし、例えば低抵抗ポリシリコン膜上に、窒化チタンや窒化タングステン等のようなバリア導体膜を介してタングステン等のような金属膜を設けてなる、いわゆるポリメタル構造としても良い。

【0037】

まず、このような半導体基板3s上に、図4(d)に示すように、例えば酸化シリコン膜からなる層間絶縁膜12をCVD法等によって堆積した後、その上面に

ポリシリコン膜をCVD法等によって堆積する。続いて、そのポリシリコン膜を、KrFエキシマレーザ縮小投影露光装置および上述のレジストパターンを遮光体とするKrFエキシマレーザ用のフォトマスクを用いてリソグラフィをおこない、エッチングしてパターニングした後、そのパターニングされたポリシリコン膜の所定領域に不純物を導入することにより、ポリシリコン膜からなる配線13Lおよび抵抗13Rを形成する。ウエハ上のレジストには、KrFエキシマレーザ光に感度を持つフェノール樹脂をベース樹脂とした化学増幅系レジストを用いた。フェノール樹脂をベース樹脂とするレジストはエッチング耐性が高く、高い加工精度が得られた。要求されるパターン寸法と寸法精度がゲートのそれより緩いためArFエキシマレーザ露光より露光コストの安いKrFエキシマレーザ露光を用いてコストを削減した。ArFエキシマレーザ露光を用いるかKrFエキシマレーザ露光を用いるかの判断は必要な最小寸法と要求寸法精度およびその工程にかかるコストの見合いで決める。ArFエキシマレーザを用いてパターンを形成する場合には汎用に売られているノボラック樹脂、あるいはフェノール樹脂を用いた化学増幅系の電子線レジストを遮光体としたフォトマスクを用いた。汎用のレジストを用いることによりレジストコストを下げる事が出来るという特長がある。ArF露光を行うときにはウエハ上のレジストにはアクリル系の化学増幅型レジストか、脂環系の化学増幅系レジストを用いた。ベンゼン環を含んだレジストは光の透過率が低くウエハ用のレジストとしては用いることができなかった。

その後、図4(e)に示すように、半導体基板3s上に、例えば酸化シリコン膜14をCVD法等によって堆積した後、層間絶縁膜12および酸化シリコン膜14に半導体領域10、11および配線13Lの一部が露出するような接続孔15をKrFエキシマレーザ縮小投影露光装置および上述の実施例8のレジストパターンを減光体とするKrFエキシマレーザ用のハーフトーン型位相シフトマスクを用いてリソグラフィを行い、エッチングして穿孔する。ウエハ上のレジストには、KrFエキシマレーザ光に感度を持つフェノール樹脂をベース樹脂とした化学増幅系レジストを用いた。

【0038】

ここでは接続孔の孔径が $0.18\mu\text{m}$ であったため、KrFエキシマレーザ露光を用い

たが、 $0.15\mu\text{m}$ より小さな孔径が必要な場合はArFエキシマレーザ露光を用いれば良い。KrFエキシマレーザ露光では $0.15\mu\text{m}$ より小さな孔径を安定して解像することが困難なためである。そこで用いるフォトマスクの遮光体には汎用に売られているノボラック樹脂、あるいはフェノール樹脂を用いた化学増幅系の電子線レジストを用いた。

## 【0039】

さらに、半導体基板3s上に、チタン(Ti)、窒化チタン(TiN)およびタングステン(W)からなる金属膜をスパッタリング法およびCVD法により順次堆積した後、その金属膜をKrFエキシマレーザ縮小投影露光装置および上述の実施例1のレジストパターンを遮光体とするKrFエキシマレーザ用のフォトマスクを用いてリソグラフィを行い、エッチングすることにより、図4(f)に示すように、第1層配線16L1を形成する。ウエハ上のレジストには、KrFエキシマレーザ光に感度を持つフェノール樹脂をベース樹脂とした化学増幅系レジストを用いた。これ以降は、第1層配線16L1と同様に第2層配線以降を形成し、半導体集積回路装置を製造する。ここでは配線ピッチが $0.36\mu\text{m}$ であったため、KrFエキシマレーザ露光を用いたが、解像度の関係から $0.3\mu\text{m}$ より配線ピッチパターンを形成する場合はArFエキシマレーザ露光を用いる。ArF露光の場合のフォトマスクの遮光体には汎用に売られているノボラック樹脂、あるいはフェノール樹脂を用いた化学増幅系の電子線レジストを用いる。

## 【0040】

カスタムLSI製品では特に第1配線層を中心にマスクデバッグが行われることが多い。第1配線層へのマスク供給TATの速さが製品開発力を決め、かつ必要ホトマスク枚数も多くなるのでこの工程に本発明を適用するのは効果が特に大きい。また第2層配線での最小パターン寸法は $0.35\mu\text{m}$ （パターンピッチは $0.8\mu\text{m}$ ）と露光波長( $0.248\mu\text{m}$ )に比べて十分太いものであった。そこでそこには本発明の実施例1のレジストパターンを遮光体とするKrFエキシマレーザ用のフォトマスクを適用した。

## 【0041】

本発明のレジストパターンを遮光体とするフォトマスクを用いることにより、

Crマスクよりコストを低くし、またTATを短くすることができた。従来のレジストを遮光体としたフォトマスクではKrF露光に適さなかったが、本発明により広く用いられているKrF露光においてもレジストを直接遮光体としたフォトマスクが使用可能となり、適用範囲が大幅に広がった。

【 0 0 4 2 】

【発明の効果】

本発明の一形態によれば、K r Fリソグラフィ用フォトマスクの遮光体パターンを、現像処理にて直接形成できることから、遮光膜のエッチング工程やレジストの除去工程が不要となり、フォトマスクのコスト低減、寸法精度向上、欠陥低減が可能である。また、必要に応じて、低コストかつ製造時間の短いフォトマスクを使用できることから、少量多品種の半導体集積回路装置を短時間に、かつ低コストで製造することができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の構成を示す説明図。

【図 2】

本発明の有機樹脂遮光体を用いたK r Fリソグラフィ用フォトマスクの製造工程を示す断面図。

【図 3】

有機樹脂組成物塗膜における露光前後の吸収スペクトル変化を示す特性図。

【図 4】

半導体集積回路装置の製造工程中における半導体ウエハの要部断面図。

【符号の説明】

3s…半導体基板、6n…nウエル、6p…pウエル、7…フィールド絶縁膜、8、9…ゲート絶縁膜、10…nM I S Q nの半導体領域、11…pM I S Q pの半導体領域、12…層間絶縁膜、13L…配線、13R…抵抗、14…HLD(酸化シリコン)膜、15…接続孔、16L1… 第1層配線、101…石英ガラス基板、102…C r、103…感光性樹脂組成物層、104…水溶性導電膜、105…所定パターン形状の照射電子線、106…潜像、107

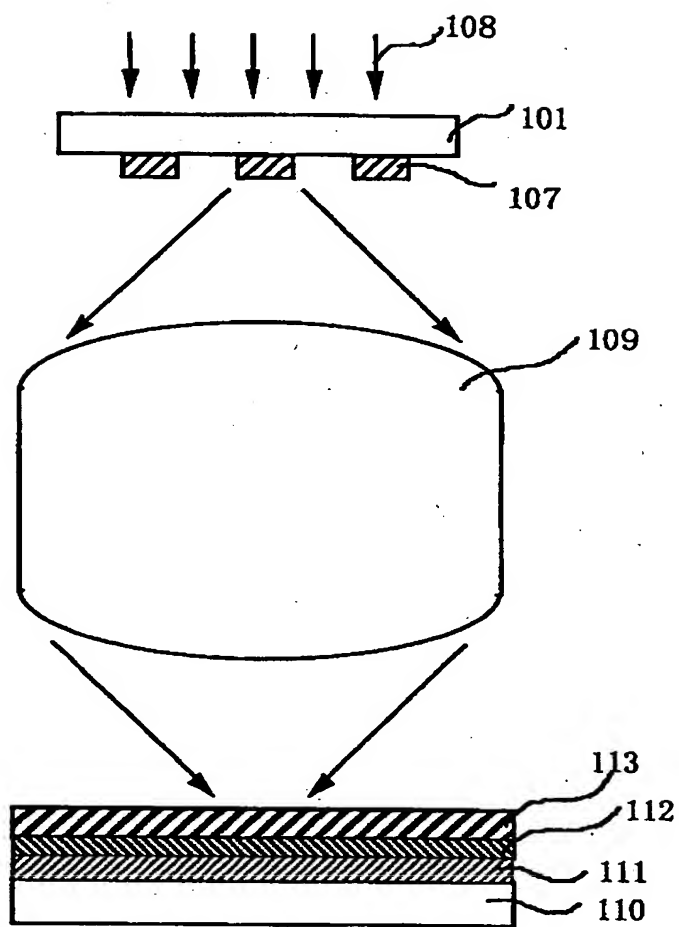


…遮光体パターン、108…露光光、109…投影レンズ、110…ウエハ、11  
…被加工膜、112…反射防止膜、113…レジスト。

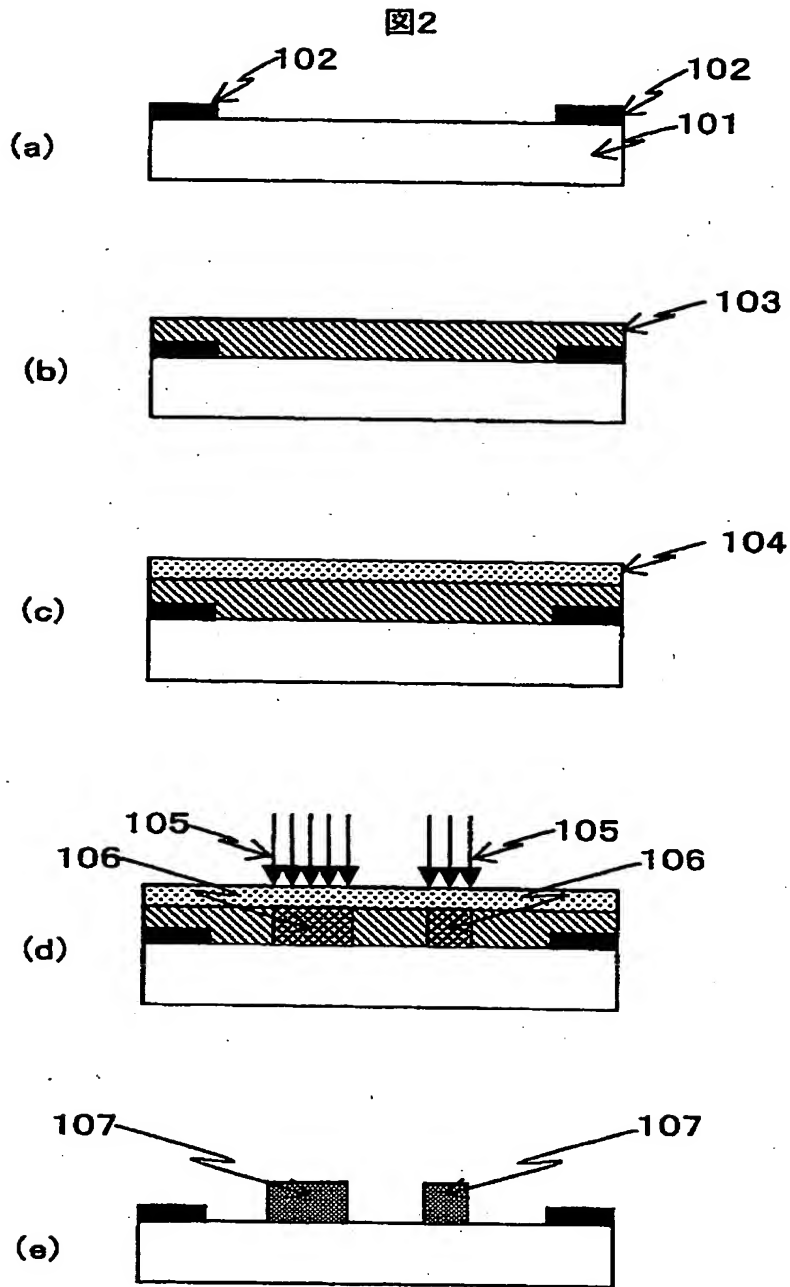
【書類名】 図面

【図1】

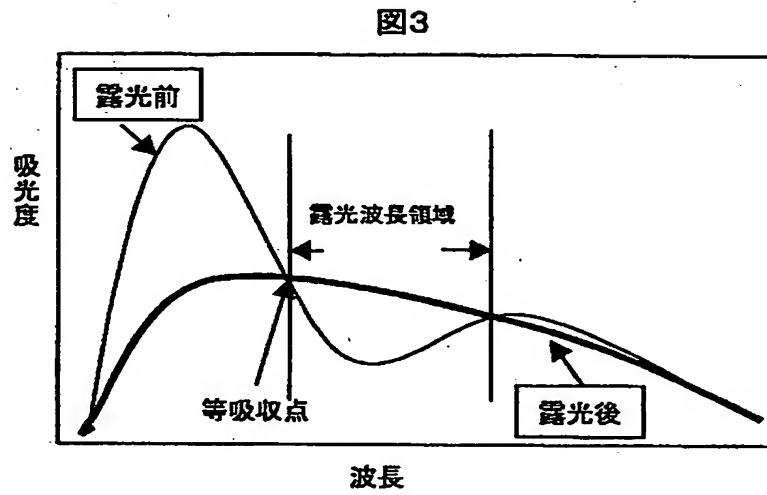
図1



【図 2】

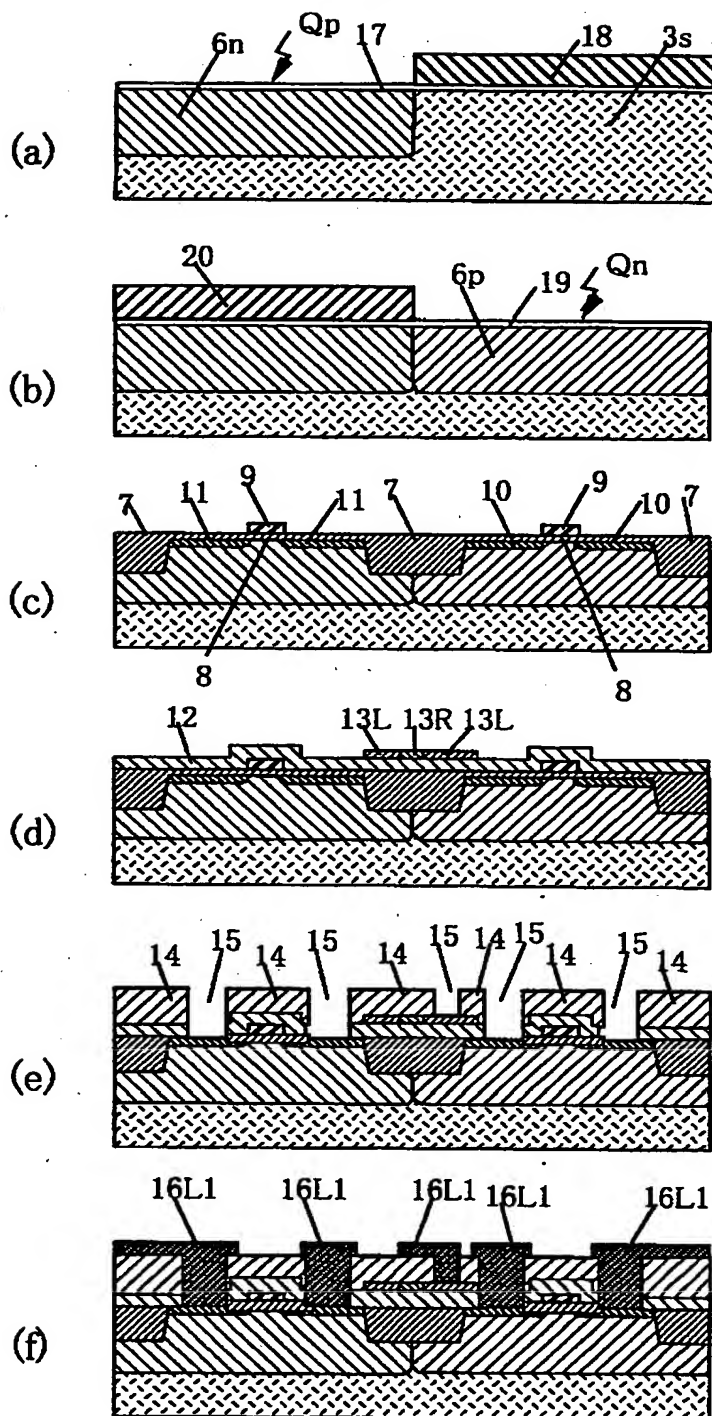


【図3】



【図4】

図4



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明が解決すべき課題はKrFエキシマレーザリソグラフィ用のフォトマスクを製造期間短く、かつ低いコストで製造し、また半導体集積回路装置の製造期間及びコストを低減することである。

【解決手段】 フォトマスクの製造工程で、特定の光吸収化合物を含有する感光性樹脂組成物を用いて遮光体パターンを直接形成する。

【選択図】 図1

特 2 0 0 0 - 3 9 1 7 9 5

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 3 9 1 7 9 5
受付番号	5 0 0 0 1 6 6 5 4 3 1
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 2 年 1 2 月 2 6 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年12月25日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005108]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

氏 名

株式会社日立製作所